

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0120- 03

碳热法生产稀土硅化物合金的物料性质(I)^①

——热物性参数与电阻率

邢鹏飞, 任存治, 涂赣峰, 李春材, 孟 颖, 张成祥

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘 要: 用非稳态热线法测定了碳热法生产稀土硅化物合金原料的导热系数, 用激光脉冲法测定了稀土硅化物合金的导热系数、热扩散系数和比热容。在 288~ 1 573 K 内, 原料的导热系数与温度的关系可表示为: $\lambda = 2.56 \times 10^{-2} + 7.8 \times 10^{-4} T (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$; 在 288~ 1 273 K 内, 稀土合金的导热系数与温度的关系可表示为: $\lambda = 14.30 - 7.4 \times 10^{-3} T (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 。还测定了原料中两种稀土配碳团块在 773 K 和 1 273 K 焙烧后的电阻率。

关键词: 碳热法; 稀土硅化物合金; 热物性参数; 电阻率

中图分类号: TF111.13

文献标识码: A

稀土硅铁合金在钢铁中有着广泛的应用, 其制备方法主要有硅热两步法和碳热一步法^[1~ 4]。碳热法既节省电能, 又节约原料, 其发展前景远远超过硅热法。美国、前苏联等国在 60 年代、我国在 70 年代都进行过碳热法的研究^[5, 6], 但都均告失败。我们经反复实践, 于 1996 年终于获得了成功并取得了有关专利, 美国的化学文摘和德温特世界专利索引对该专利进行了报道^[7, 8]。

冶金物理化学反应与其所处的温度条件密切相关, 要准确知道碳热法的化学反应, 须知道炉内的温度分布, 而实验测定的温度点毕竟有限, 无法给出温场分布的定量化信息。计算机科学的发展为之提供了有力的研究手段, 即对其温场可用计算机进行模拟。模拟过程中涉及到的重要参数就是物料的物性参数, 如导热系数、电阻率、孔隙度和抗压强度, 以及合金的导热系数等, 这些参数都会对炉内的温场产生直接和间接的影响。本文对以上物料性质进行较全面的研究, 并分析比较其变化规律。

1 热物性参数的测定

1.1 测试方法^[9]

1.1.1 非稳态热线法

非稳态热线法是目前应用较广泛的一种热物性参数测定法。测试仪器由 Pt-Rh 热电偶和两支单 Pt 丝组成电流测量电路, 由 Pt-Rh 两支电偶组成电压

测量电路, 测量的温升曲线由记录仪记录。热导率的计算公式为

$$\lambda = 1.576 \frac{L \cdot E}{\Delta T} \lg \frac{t_2}{t_1} \quad (1)$$

式中 λ —导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; I —电流, A; E —电压, V; ΔT —温度差, K; t_1, t_2 —分别为测量开始和测量结束时的时间, s。

1.1.2 激光脉冲法

激光脉冲法测定热物性参数具有所需试样小、测试周期短、温度范围宽等特点。激光脉冲测试仪是以激光照射试样正表面, 通过热电偶或红外线测量仪测出试样背面温升, 输入到高速记忆存储器, 放大 1500 倍后再输出到计算机进行处理。热扩散系数的计算公式为

$$\alpha = 1.37 L^2 / (\pi^2 t_m) \quad (2)$$

比热容的计算公式为

$$C = Q / (\rho \cdot L \cdot \Delta T_{\max}) \quad (3)$$

导热系数的计算公式为

$$\lambda = \alpha \cdot C \cdot \rho \quad (4)$$

式中 α —热扩散系数, m^2/s ; L —试样厚度, m; t_m —试样背面温度上升到最大值一半的时间, s; C —比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; Q —激光能量, J; ρ —试样密度, kg/m^3 ; $\Delta T_{\max}$ —试样背面温升最大值, K。

1.2 结果与讨论

用非稳态热线法测定了碳热法原料在 288~ 1 573 K 范围内的导热系数。本文以实验用 63 kVA

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59804003

收稿日期: 1999- 06- 02; 修订日期: 1999- 09- 20

作者简介: 邢鹏飞(1966-), 男, 博士, 副教授

直流矿热炉为研究对象, 按生产稀土含量为 30%、硅含量为 55% 的稀土硅化物合金进行配料, 以此作为生产原料来测定其导热系数, 结果见图 1。用激光脉冲法测定了稀土含量为 30%、硅含量为 55% 的稀土硅化物合金在 288~1573 K 内的热扩散系数、比热容和导热系数, 结果见图 2。

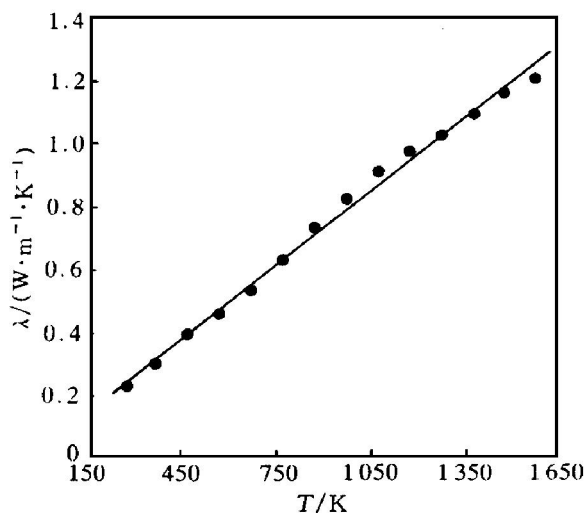


图 1 原料导热系数与温度的关系

Fig. 1 Relation between thermal conductivity λ of raw materials and temperature

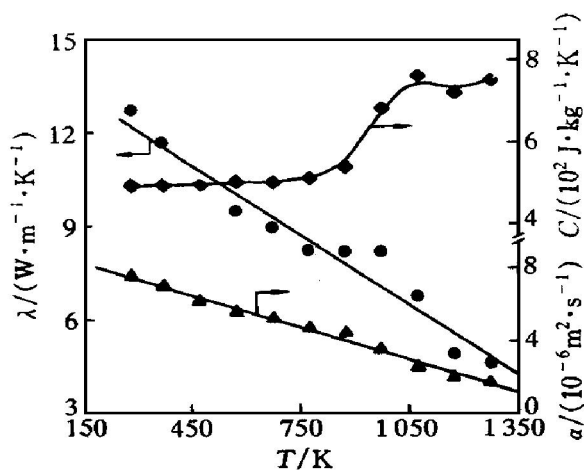


图 2 合金导热系数、热扩散系数、比热容与温度的关系

Fig. 2 Relation among thermal conductivity λ , thermal diffusivity α , specific heat capacity C of alloy and temperature

由图 1 可见, 原料的导热系数与温度的关系几乎成一直线, 即随着温度的升高, 原料的导热系数也逐渐增长。这是因为在生产原料中主要含有稀土精矿、硅石和碳质还原剂, 随着温度的升高, 原料逐渐烧结, 孔隙度减小; 另一方面原料中碳质还原剂含有的挥发分随着温度的升高而挥发, 使得原料

中的含碳量增高, 电阻率减少, 所以导致了原料的导热系数增加。原料的导热系数和温度的关系可以线性拟合为: $\lambda = 2.56 \times 10^{-2} + 7.8 \times 10^{-4} T$ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 相关系数为 0.997。

由图 2 可见, 合金的导热系数、热扩散系数随着温度的升高而逐渐降低, 比热容随温度的升高而升高。在 973 K 左右, 合金的导热系数和比热容都出现了一个异常点, 这是由于在稀土合金中含有少量的 Fe(约 5%), 而 Fe 的存在使得比热容出现了异常^[9]; 热扩散系数 α 、比热容 C 、导热系数 λ 三者的关系为 $\lambda = \alpha \cdot C \cdot \rho$, 比热容的变化必然引起导热系数的变化, 所以合金的导热系数也随之出现了变化。为简化温场模型, 若不考虑图 2 中 973 K 左右出现的异常, 合金的导热系数、热扩散系数与温度的关系可分别线性近似拟合为: $\lambda = 14.30 - 7.4 \times 10^{-3} T$ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), $\alpha = 9.05 \times 10^{-6} - 5.80 \times 10^{-9} T$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 其相关系数分别为 0.975 和 0.994, 从而大大简化了温场模拟过程。

2 电阻率的测定

实验原料为: (1) 稀土精矿, 其粒度 < 74 μm (-200 目), REO 含量为 62.20%; (2) 碳质还原剂, 有 A₀ 和 B₀ 两种, 其粒度 < 149 μm (-100 目); (3) 粘结剂, 固定碳含量 50%, 灰分可忽略不计。将原料按生产的配料比配合, 混均后倒入模具中 ($d 20 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$), 在千斤顶上压块, 压力为 18 MPa。

测定团块分别在 773 和 1273 K 焙烧 2 h 后的电阻率, 结果如表 1 所示。

由表 1 的结果可看出, 经 773 K 焙烧后的稀土加碳质还原剂 A₀ 的团块 A 的平均电阻率为 16.09 $\Omega \cdot \text{m}$, 加碳质还原剂 B₀ 的团块 B 的为 0.70 $\Omega \cdot \text{m}$ 。造成电阻率较大差异的主要原因有两个: 一个是碳质还原剂 A₀ 的电阻率要比 B₀ 的大; 另一个是, 773 K 焙烧后碳质还原剂 A₀ 所产生的焦油量要比 B₀ 多。经 1273 K 焙烧后, A 和 B 团块的平均电阻率都有所下降, 分别为 0.13 $\Omega \cdot \text{m}$ 和 0.08 $\Omega \cdot \text{m}$, A 团块的电阻率下降尤为显著。在 773 K 时, 前者比后者大 22 倍, 1273 K 后, 前者仅比后者大 0.5 倍。随着温度的升高, 两种团块的电阻率差距减小; 这主要是因为 A 团块中的不导电的挥发分、焦油含量高, 随着温度的升高, 由于挥发分的挥发和焦油的分解, 致使 A 团块中的固定碳含量增高, 导电性提高, 使得电阻率下降幅度较大。

表 1 在 773 和 1 273 K 焙烧后的团块电阻率

Table 1 Specific resistance of compacts roasted at 773 and 1 273 K

Compact	No.	773 K		1 273 K	
		$R / (\Omega \cdot \text{m})$	$R_{\text{av}} / (\Omega \cdot \text{m})$	$R / (\Omega \cdot \text{m})$	$R_{\text{av}} / (\Omega \cdot \text{m})$
A	1	18.00		0.11	
	2	15.61	16.09	0.15	0.13
	3	14.65		0.12	
B	1	0.64		0.08	
	2	0.72	0.70	0.09	0.08
	3	0.72		0.08	

3 结论

1) 在 288~1 573 K 内, 测定了碳热法生产稀土硅化物合金的原料导热系数, 它与温度的关系可表示为: $\lambda = 2.56 \times 10^{-2} + 7.8 \times 10^{-4} T$ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

2) 在 228~1 273 K 内, 测定了稀土硅化物合金的导热系数, 其导热系数与温度的关系也可表示为: $\lambda = 14.30 - 7.4 \times 10^{-3} T$ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

3) 测定了加不同碳质还原剂 A_0 和 B_0 的两种团块分别在 773 和 1 273 K 焙烧后的电阻率。在 773 K 焙烧后 A 和 B 团块的电阻率分别为 16.09 和 0.70 $\Omega \cdot \text{m}$, 在 1 273 K 焙烧后 A 和 B 团块的电阻率分别为 0.13 和 0.08 $\Omega \cdot \text{m}$ 。

REFERENCES

- [1] XU Guang-xian(徐光宪). Rare Earth, Part 2(稀土, 中册) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 297.
- [2] Rare Earth Cast Iron Group of Tsinghua University(清华大学稀土铸铁课题组) transl. Rare Earth Iron Alloy and Alkaline Earth Iron Alloy(稀土铁合金和碱土铁合金) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 91.
- [3] Edition Committee of Rare Earth(稀土编写组). Rare Earth, Part 2(稀土, 下册) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978: 303.
- [4] LIU Xing-shan(刘兴山). 浅议我国稀土中间合金生产工艺 [J]. China Rare Earth(稀土), 1986, 7(3): 15~19.
- [5] Staggers J O. Rare earth metal silicide alloy [P]. US4018597. 1977.
- [6] Vickery K C, Sedlacek R, *et al.* Rare Earth Carbides [J]. J Chem Soc, 1959, 2: 498.
- [7] ZHANG Cheng-xiang(张成祥), REN Cun-zhi(任存治), LI Chun-cai(李春材), *et al.* 碳热还原氟碳铈矿生产稀土硅铁合金 [P]. CN1071205A. 1993.
- [8] XIANG Jun, ZHANG Cheng-xiang, TU Gan-feng, *et al.* Thermal decomposition behavior of natural bastnasite crystal in calcination [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1994, 4(4): 34~38.
- [9] ZHANG Jia-qi(张佳秋), JIANG Hua(姜华), *et al.* 激光脉冲法测定合金的热物性参数 [J]. Cast(铸造), 1998, 4: 45~48.

Physical properties of raw materials used in producing rare earth

silicide alloy by carbon thermal reduction method(I)

—Thermophysical properties and specific resistance

XING Peng-fei, REN Cun-zhi, TU Gan-feng, LI Chun-cai, MENG Yin, ZHANG Cheng-xiang
School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China

Abstract: The thermal conductivity of raw materials, used in the process of producing rare earth silicide alloy by carbon thermal reduction method, was measured from 288 K to 1 573 K by unsteady state hot-wire method. The relation between thermal conductivity (λ) of raw materials and temperature (T) can be written as $\lambda = 2.56 \times 10^{-2} + 7.8 \times 10^{-4} T$. The thermal conductivity, the thermal diffusivity, and the specific heat capacity of the rare earth silicide alloy were also measured from 288 K to 1 273 K. The dependence of the thermal conductivity (λ) of the alloy on temperature (T) follows a linear equation: $\lambda = 14.30 - 7.4 \times 10^{-3} T$. The specific resistance was also determined for two kinds of rare earth-carbon compact roasted at 773 K and 1 273 K respectively.

Key words: carbon thermal reduction; rare earth silicide alloys; thermophysical properties; specific resistance

(编辑 袁赛前)